

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-215768

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/584

C04B 35/591

(21)Application number : 06-033288

(71)Applicant : ISUZU CERAMICS KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 07.02.1994

(72)Inventor : KITA HIDENORI

## (54) SILICON NITRIDE SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high strength silicon nitride sintered compact at low cost by successively subjecting a compact of a powdery mixture of low-cost Si powder whose purity is not high with low purity Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders to reactive sintering and firing under low pressure.

CONSTITUTION: A compact is produced from a powdery mixture having a compsn. consisting of Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and satisfying the inequalities,  $6.5 \leq (z1+w) \times 100 / (1.38x+y+z1+w) \leq 12.0$  and  $w/z1 \geq 1$  [where (x), (y), (z1) and (w) are the amts. (wt.%) of Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively]. This compact is heated in a nitrogen atmosphere at  $\leq 1,500^{\circ}$  C to convert the Si into Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and then the compact is made dense by heating at  $\geq 1,700^{\circ}$  C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the withdrawal examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 28.01.2002

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-215768

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/584			
	35/591			
			C 0 4 B 35/ 58	1 0 2 D 1 0 2 W

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-33288

(22) 出願日 平成6年(1994)2月7日

(71) 出願人 000125934  
株式会社いすゞセラムックス研究所  
神奈川県藤沢市土棚8番地  
(72) 発明者 北 英紀  
神奈川県藤沢市辻堂6389-106  
(74) 代理人 弁理士 尾仲 一宗

(54) 【発明の名称】 窒化ケイ素焼結体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、低純度で安価なS i 粉末から高強度のS i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 焼結体を得ることである。

【構成】 本発明による窒化ケイ素焼結体は、安価なS i 粉末を用い、該S i 粉末、S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 粉末にY<sub>2</sub> O<sub>3</sub> , A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 粉末の助剤を配合し、助剤の配合比を総重量に対して6. 6~12. 0%に設定したものである。S i 粉末を用いることにより、材料費、製造コストを低減でき、1回目の反応焼成をした後、2回目の熱処理工程を経ることによってS i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 焼結体は機械的強度が高強度になる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともSi, N, Al, O, Yの全ての元素を含み、それらの元素をSi, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として重量換算し、それらの重量割合をx, y, z<sub>1</sub>, w (wt%)とした時に、

$6.5 \leq (z_1 + w) \times 100 / (1.38x + y + z_1 + w) \leq 12.0$ の式を満足し且つw/z<sub>1</sub>が1以上の組成であることを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

【請求項2】 少なくともSi, N, Al, O, Yの全ての元素を含み、それらの元素をSi, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として重量換算し、それらの重量割合をx, y, z<sub>1</sub>, z<sub>2</sub>, w (wt%)とした時に、

$6.5 \leq (Z + w) \times 100 / (1.38x + y + Z + w) \leq 12.0$

但し、Z = z<sub>1</sub> + z<sub>2</sub>の式を満足する組成であることを特徴とする窒化ケイ素焼結体。

【請求項3】 Si, N, Al, O, Yの元素以外の元素を含み、それらを酸化物に換算して、少なくとも1wt%以上含まれていることを特徴とする請求項1及び2のいずれかに記載の窒化ケイ素焼結体。

【請求項4】 Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成され、それぞれの配合比を重量換算でx, y, z<sub>1</sub>, w (wt%)とした時に、

$6.5 \leq (z_1 + w) \times 100 / (1.38x + y + z_1 + w) \leq 12.0$

の式を満足し、且つw/z<sub>1</sub>が1以上である組成の混合粉末から成形体を作製し、該成形体を1500℃以下の窒素雰囲気中で加熱することにより、SiをSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に転化させ、次いで、1700℃以上で加熱して緻密化させたことを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項5】 Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成され、それぞれの配合比を重量換算でx, y, z<sub>1</sub>, z<sub>2</sub>, w (wt%)とした時に、

$6.5 \leq (Z + w) \times 100 / (1.38x + y + Z + w) \leq 12.0$

但し、Z = z<sub>1</sub> + z<sub>2</sub>の式を満足する組成の混合粉末から成形体を作製し、該成形体を1500℃以下の窒素雰囲気中で加熱することにより、SiをSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に転化させ、次いで、1700℃以上で加熱して緻密化させたことを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項6】 上記Siが純度98.5%以下であることを特徴とする請求項4及び5のいずれかに記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、窒化ケイ素焼結体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、窒化ケイ素は、Si粉末を反応焼

結することによって作製されているが、通常、その機械的強度は低く、しかもその熱膨張係数はほぼ $2 \sim 3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度である。そして、従来、窒化ケイ素焼結体としては、特開昭63-89462号公報、特開昭63-144169号公報、特開昭64-52678号公報、特開平2-267168号公報に開示されたものがある。

【0003】特開昭63-89462号公報に開示された窒化珪素質焼結体の製造方法は、珪素粉末に周期律表第2a族、第3a族、Zr, Alからなる群から選択する少なくとも1種の元素の酸化物及び／又は酸化物前駆物質を添加混合して原料混合粉末を得、該原料混合粉末から成る成形体を10気圧以上の窒素雰囲気下で1000～1500℃の範囲の温度で処理し、次いで1気圧以上の窒素ガス雰囲気下で1600～2200℃の範囲の温度で処理したものである。

【0004】また、特開昭63-144169号公報に開示されたセラミック反応焼結体は、セラミック反応焼結体の基部と一体的に焼結された無気孔を形成する酸化物系焼結助剤を含浸したセラミックス反応焼結体よりなる表層とで構成されているものである。

【0005】特開昭64-52678号公報に開示された窒化珪素質焼結体の製造方法は、窒化珪素粉末40乃至80wt%、シリコン粉末20乃至45wt%及び周期律表第3a族元素化合物0.5乃至15wt%の割合から成る混合物を主成分とする混合粉末を成形後、該成形体を2乃至10気圧の窒素ガス加圧下で1150乃至1400℃の温度で焼成してシリコンを窒化させた後、1700乃至2100℃の窒素雰囲気中で再焼成し、高密度化したものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、窒化ケイ素の製造方法として、Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主原料とし、これに極微量のFeを添加して反応焼結後、低圧焼成の二段焼成することによって組織を相対密度96%程度に緻密化できるという報告がある。しかしながら、窒化ケイ素の組織を緻密化において相対密度96%程度の場合には、窒化ケイ素焼結体として高い強度は期待できないものである。

【0007】また、従来の窒化ケイ素焼結体として、エンジンにおけるピストンピンのような高い曲げ強さと高い熱膨張が要求される部材に適用するには、強度及び熱膨張係数の点から不適當である。更に、従来のように、Si粉末を反応焼結して作製した窒化ケイ素は、粒子のサイズがμmオーダーであり、しかもSiの純度の高い高級なSi粉末を使用しているのが現状である。

【0008】そこで、この発明の目的は、上記の問題を解決するため、高い機械的強度を有する窒化ケイ素焼結体を、高純度でない安価なSi粉末、或いは特定量の低級な即ち低純度のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末、並びにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

$Y_2O_3$  粉末からなる混合粉末によって成形体を作製し、該成形体を反応焼結した後、低圧焼成して高強度の焼結体を低コストで製造することができる窒化ケイ素焼結体及びその製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の目的を達成するために、次のように構成されている。即ち、この発明は、少なくとも  $Si$ 、 $N$ 、 $Al$ 、 $O$ 、 $Y$  の全ての元素を含み、それらの元素を  $Si$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  として重量換算し、それらの重量割合を  $x$ 、 $y$ 、 $z_1$ 、 $w$  (wt%) とした時に、 $6.5 \leq (z_1 + w) \times 100 / (1.38x + y + z_1 + w) \leq 12.0$  の式を満足し且つ  $w/z_1$  が 1 以上の組成であることを特徴とする窒化ケイ素焼結体に関する。また、この窒化ケイ素焼結体において、 $Si$ 、 $N$ 、 $Al$ 、 $O$ 、 $Y$  の元素以外の元素を含み、それらを酸化物に換算して、少なくとも 1 wt% 以上含まれているものである。

【0010】又は、この発明は、少なくとも  $Si$ 、 $N$ 、 $Al$ 、 $O$ 、 $Y$  の全ての元素を含み、それらの元素を  $Si$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlN$ 、 $Y_2O_3$  として重量換算し、それらの重量割合を  $x$ 、 $y$ 、 $z_1$ 、 $z_2$ 、 $w$  (wt%) とした時に、 $6.5 \leq (Z + w) \times 100 / (1.38x + y + Z + w) \leq 12.0$

但し、 $Z = z_1 + z_2$  の式を満足する組成であることを特徴とする窒化ケイ素焼結体に関する。また、この窒化ケイ素焼結体において、 $Si$ 、 $N$ 、 $Al$ 、 $O$ 、 $Y$  の元素以外の元素を含み、それらを酸化物に換算して、少なくとも 1 wt% 以上含まれているものである。

【0011】或いは、この発明は、 $Si$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  から構成され、それぞれの配合比を重量換算で  $x$ 、 $y$ 、 $z_1$ 、 $w$  (wt%) とした時に、 $6.5 \leq (z_1 + w) \times 100 / (1.38x + y + z_1 + w) \leq 12.0$

の式を満足し、且つ  $w/z$  が 1 以上である組成の混合粉末から成形体を作製し、該成形体を 1500℃ 以下の窒素雰囲気中で加熱することにより、 $Si$  を  $Si_3N_4$  に転化させ、次いで、1700℃ 以上で加熱して緻密化させたことを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法に関する。また、この窒化ケイ素焼結体の製造方法において、上記  $Si$  が純度 98.5% 以下である。

【0012】又は、この発明は、 $Si$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlN$ 、 $Y_2O_3$  から構成され、それぞれの配合比を重量換算で  $x$ 、 $y$ 、 $z_1$ 、 $z_2$ 、 $w$  (wt%) とした時に、

$6.5 \leq (Z + w) \times 100 / (1.38x + y + Z + w) \leq 12.0$

但し、 $Z = z_1 + z_2$  の式を満足する組成の混合粉末から成形体を作製し、該成形体を 1500℃ 以下の窒素雰

囲気中で加熱することにより、 $Si$  を  $Si_3N_4$  に転化させ、次いで、1700℃ 以上で加熱して緻密化させたことを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法に関する。また、この窒化ケイ素焼結体の製造方法において、上記  $Si$  が純度 98.5% 以下である。

【0013】

【作用】この発明による窒化ケイ素焼結体及びその製造方法は、上記のように構成されており、次のように作用する。即ち、この発明は、焼結体には若干の気孔が残留しているが、気孔のサイズは 5  $\mu m$  以下であり、十分な強度を得ることができ、しかも低コストで  $Si_3N_4$  焼結体を得ることができる。また、この窒化ケイ素焼結体は、反応焼結後に、低圧焼成すれば、一層高強度の焼結体を得ることができる。

【0014】

【実施例】以下、この発明による窒化ケイ素焼結体及びその製造方法の実施例を説明する。まず、この発明による  $Si_3N_4$  焼結体の一実施例について説明する。この窒化ケイ素焼結体は、少なくとも  $Si$ 、 $N$ 、 $Al$ 、 $O$ 、 $Y$  の全ての元素を含み、それらの元素を  $Si$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  として重量換算し、それらの重量割合を  $x$ 、 $y$ 、 $z_1$ 、 $w$  (wt%) とした時に、 $6.5 \leq (z_1 + w) \times 100 / (1.38x + y + z_1 + w) \leq 12.0$  の式を満足し且つ  $w/z_1$  が 1 以上の組成であり、その組成の混合粉末を焼結して作製されている。また、この窒化ケイ素焼結体は、 $Si$ 、 $N$ 、 $Al$ 、 $O$ 、 $Y$  の元素以外の元素を含み、それらを酸化物に換算して、少なくとも 1 wt% 以上含まれている。

【0015】また、この窒化ケイ素焼結体の製造方法は、主として、 $Si$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  から構成され、それぞれの配合比を重量換算で  $x$ 、 $y$ 、 $z_1$ 、 $w$  (wt%) とした時に、

$6.5 \leq (z_1 + w) \times 100 / (1.38x + y + z_1 + w) \leq 12.0$  の式を満足し、且つ  $w/z_1$  が 1 以上である組成の混合粉末から成形体を作製し、該成形体を 1500℃ 以下の窒素雰囲気中で加熱して  $Si$  を  $Si_3N_4$  に転化させ、次いで、1700℃ 以上で加熱して緻密化させたものである。

【0016】上記式の根拠について、 $Si$  が  $Si_3N_4$  に転化した場合には、 $Si$  の比重を 2.33 とし、 $Si_3N_4$  の比重を 3.21 とすると、重量は 1.38 倍になる。従って、上記式は、高強度の  $Si_3N_4$  を得るには、 $Si_3N_4$  と助剤との総重量に対して、助剤の重量割合が、6.5~12.0% の範囲になければならないことを示している。

【0017】この窒化ケイ素焼結体の製造方法の一実施例において、純度 98.5% で、平均粒径 15  $\mu m$  を有する  $Si$  粉末、平均粒径 2  $\mu m$  の  $Si_3N_4$  粉末及び  $Al_2O_3$  粉末、 $Y_2O_3$  粉末を上記の式を満足するように所定量秤量して原料粉末を作った。これらの原料粉末

の配合については、低コスト（例えば、kgあたり、1000円程度）になるように配合した。原料粉末をボールミルで混合した後、混合物を造粒処理して粒状物を作製し、粒状物を成形して成形体を作製した。成形体を脱脂処理を行った後、該成形体を0.93MPaの窒素雰囲気中で1500℃以下で反応焼成し、SiをSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>\*

に転化された。その後に、焼成したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を窒素雰囲気中で1700℃の高温まで加熱して低圧焼結を行ってSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体を得た。これらのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体について、4点曲げ平均強度(MPa)と相対密度を測定した結果を表1に示す。

【表1】

試料 No.	原料配合比 (wt %)				4点曲げ平均 強度 (MPa)	相対密度 (%)
	Si	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	40	50	3.7	6.3	743	97.5
2	40	50	4.5	5.5	766	97.8
3	40	50	5.5	4.5	432	94.0
4	55	40	2.5	2.5	415	96.0
5	59.2	30.9	3.7	6.3	795	98.5
6	65	25	2.8	7.2	768	99.2
7	65	25	5.5	4.5	399	96.0
8	70	20	5	5	755	99.0
9	80	15	2.5	2.5	455	95.0
10	100	0	3.7	6.3	701	97.5

【0018】表1から分かるように、相対密度が96%以下の場合には、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体の十分な高強度を期待できないことが分かる。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との助剤の重量割合が、6.5~12.0%の範囲になければ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体の十分な高強度を期待できないことが分かる。

【0019】次に、この発明によるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体の別の実施例について説明する。この窒化ケイ素焼結体は、少なくともSi, N, Al, O, Yの全ての元素を含み、それらの元素をSi, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として重量換算し、それらの重量割合をx, y, z<sub>1</sub>, z<sub>2</sub>, w (wt%)とした時に、 $6.5 \leq (Z+w) \times 100 / (1.38x + y + Z + w) \leq 12.0$

但し、 $Z = z_1 + z_2$ の式を満足する組成であり、その組成の混合粉末を焼結して作製されているものである。また、この窒化ケイ素焼結体は、Si, N, Al, O, Yの元素以外の元素を含み、それらを酸化物に換算して、少なくとも1wt%以上含まれている。

【0020】また、この窒化ケイ素焼結体の製造方法は、Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

から構成され、それぞれの配合比を重量換算でx, y, z<sub>1</sub>, z<sub>2</sub>, w (wt%)とした時に、

$$6.5 \leq (Z+w) \times 100 / (1.38x + y + Z + w) \leq 12.0$$

但し、 $Z = z_1 + z_2$ の式を満足する組成の混合粉末から成形体を作製し、該成形体を1500℃以下の窒素雰囲気中で加熱することにより、SiをSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に転化させ、次いで、1700℃以上で加熱して緻密化させたものである。

【0021】この窒化ケイ素焼結体の製造方法の別の実施例において、純度98.5%のSi粉末、平均粒径2μmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末、及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、AlN粉末、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を上記の式を満足するように所定量秤量して原料粉末を作った。これらの原料粉末の配合については、低コスト（例えば、kgあたり、1000円程度）になるように配合した。原料粉末をボールミルで混合した後、混合物を造粒処理して粒状物を作製し、粒状物を成形して成形体を作製した。成形体を脱脂処理を行った後、該成形体を0.93MPaの窒素雰囲気中で1500℃以下で反応焼成し、SiをSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に転化された。その後に、焼成したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を窒素雰囲気中で

7

1700℃の高温まで加熱して低圧焼結を行ってSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体を得た。

【0022】これらのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体について、4点曲げ平均強度(MPa)と相対密度を測定した結果、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合比を重量換算でx、y、z<sub>1</sub>、z<sub>2</sub>、w(wt%)とした時に、上記式の条件を満足することが必要なことが分かった。この時、Siの純度が99%以下であることが、低コストでSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体を得ることができる。

【0023】

【発明の効果】この発明による窒化ケイ素焼結体及びその製造方法は、上記のように構成されており、次のような効果を有する。即ち、この窒化ケイ素焼結体は、低純

8

度のSi粉末及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末を使用したので、低コストでSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体を得ることができる。また、助剤として、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、或いは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びAlNの重量を、総重量に対して6.5～12.0%の範囲で配合しているので、相対密度をアップでき、高強度のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体を得ることができる。そして、Si粉末を用いることができ、材料費、製造コストを低減することができる。また、混合物からなる成形体の1回目の反応焼結では、熱収縮が小さく、また、焼成体の2回目の熱処理工程では、焼成体の気孔の大きさや気孔分布の不均一さを低減することができ、特に、焼結体を高強度に構成することができる。

10